

2025 年 8 月

慶應義塾大学大学院 理工学研究科

前期博士課程 入学試験問題

教育研究分野：E 創発理化学

----- 受験生への注意 -----

- この問題用紙の総ページ数は 5 ページです。
- 問題は 2 ページから 5 ページに印刷されています。余白および裏面は計算等に使用してもかまいません。
- この問題用紙には E1, E2, E3, E4 の 4 つの問題があります。すべての問題に解答しなさい。
- 問題 1 問につき必ず 1 枚の答案用紙（両面利用可）を使って解答しなさい。
- すべての答案用紙の所定欄に、問題番号（例：E1）と受験番号を記入しなさい。（氏名は記入しない）
- 答案用紙は切り離さないでください。

E1. (物理化学)

以下の各設問に答えなさい。解答に至るまでの説明や計算式を答案用紙に書きなさい。必要に応じて次の数値を用いなさい。気体定数： $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ，ファラデー定数： $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ ， $\ln 10 = 2.30$ 。

- (1) 表 1 の熱力学データを用いて、298 K において Ni(s)が O₂(g)によって酸化されて NiO(s)が 1.00 mol 生じるとき、この反応の標準反応ギブズエネルギーを有効数字 3 桁で求めなさい。

表 1 熱力学データ (298 K)

物質	標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	標準モルエントロピー $S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Ni(s)	0	29.87
NiO(s)	-239.7	37.99
O ₂ (g)	0	205.029

- (2) 一定体積の容器内に N₂(g)と H₂(g)が 1:3 のモル比で混合されて封じられている。反応前の容器内の圧力を p_0 とし、アンモニア合成の反応 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ が進行するとき、反応した N₂(g)の割合が α の時の容器内の圧力を式で示しなさい。ただし、いずれの気体も理想気体として扱えるとする。
- (3) アンモニア生成反応 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ の 298 K における平衡定数 K の自然対数 $\ln K$ は 13.3 である。NH₃(g)の標準生成エンタルピーが $-46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるとき、500 K における平衡定数の自然対数の値を有効数字 3 桁で求めなさい。
- (4) 表 2 の熱力学データを適宜用いて、298 K における次の電池式で表される電池の電池電位 (起電力) を有効数字 3 桁で求めなさい。ただし、 a は活量を表す。



表 2 熱力学データ (298 K)

物質	標準生成ギブズエネルギー $\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
Ag ⁺ (aq)	77.11
AgCl(s)	-109.79
Cl ⁻ (aq)	-131.23
K ⁺ (aq)	-283.27
NO ₃ ⁻ (aq)	-108.74

- (5) 化学種 A と B が反応して中間体 C を経て生成物 P が生成する反応を考える。A と B から C が生成する反応速度定数を k_f ，C が分解して A と B になる反応速度定数を k_b ，C が P になる反応速度定数を k_c とするとき、定常状態の近似を用いて $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ の反応速度定数を式で示しなさい。

E2. (無機化学)

以下の(1)~(6)の文章を読み, (ア) (イ) には元素記号, (ウ) (エ) (オ) には分子式, (カ) (キ) (ケ) (ス) (セ) には適切な語句, (ク) (コ) (サ) (シ) (ソ) には有効数字3桁の数値を入れなさい.

なお, 必要なら次の定数および式を用いなさい.

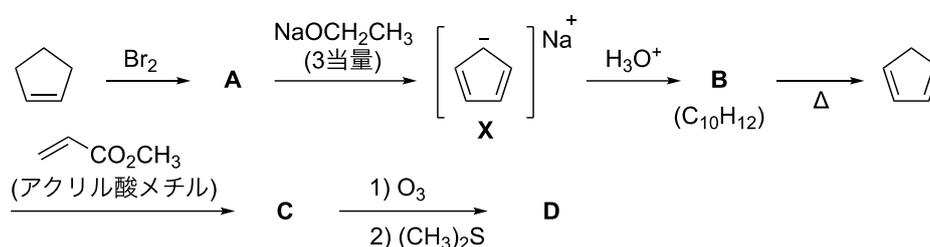
プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$, 電子の電荷の大きさ $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$,
光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, $e^2/4\pi\epsilon_0 = 1.44 \text{ eV nm}$ (ϵ_0 は真空の誘電率)

- (1) 周期表の第二周期の元素のうち, 原子半径が最小の元素は (ア) であり, 電子親和力が最大の元素は (イ) である.
- (2) 周期表の第二周期の元素で構成される等核二原子分子のうち, 常磁性を示す分子は (ウ) および (エ) であり, 結合次数が最大の分子は (オ) である.
- (3) 金属に電磁波を照射すると, 電子が飛び出す. この現象を (カ) という. 金属中に含まれる電子は金属の種類によって特有のエネルギーで束縛されており, このエネルギーを (キ) という. (キ) が 3.50 eV の金属の表面に 200 nm の単色光を照射すると, 金属から飛び出す電子の最大の運動エネルギーは (ク) J となる.
- (4) Na 原子と Cl 原子を無限遠の距離から近づけていくと, ある核間距離 r_c において (ケ) 移動が起こり, クーロン力によって異核二原子分子である NaCl 分子が形成される. Na のイオン化エネルギーを 5.14 eV , Cl の電子親和力を 3.62 eV とすると, r_c は (コ) nm となる.
- (5) 異核二原子分子である NaCl の平衡核間距離は 0.236 nm であり, また, その双極子モーメントは 9.00 D である. Na-Cl 結合がイオン結合性 100% であると仮定すると, その双極子モーメントは (サ) D となる. これより Na-Cl 結合のイオン性は, (シ) % と求められる. ただし, $+e$ と $-e$ が 0.100 nm 離れたときの双極子モーメントを 4.80 D とし, D は $1.00 \text{ D} = 3.34 \times 10^{-30} \text{ C m}$ で表される慣用単位である.
- (6) NaCl を炎に入れると炎色反応が起こり, 波長 589 nm の黄色光を発する. これは Na 原子の最外殻の (ス) 軌道にある価電子が (セ) 軌道に励起され, これが再び (ス) 軌道に戻るときに黄色光に相当するエネルギーを放出するためである. したがって, (ス) 軌道と (セ) 軌道のエネルギー差は (ソ) eV と求められる.

E3. (有機化学)

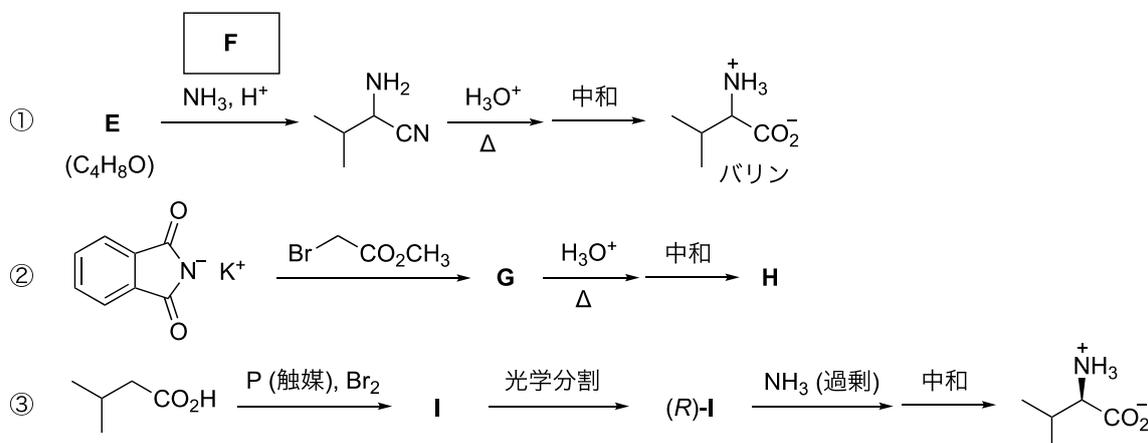
以下の各設問に答えなさい。

- (1) シクロペンテンと臭素を反応させることで生成する化合物 **A** に 3 当量の $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ を作用させると, **X** のナトリウム塩が得られる. この塩を酸で中和すると二量化が起こり, 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ の化合物 **B** が得られる. **B** を 170°C に加熱することで生成するシクロペンタジエンを速やかにアクリル酸メチルと反応させると化合物 **C** が生じる. **C** にオゾンを作用させた後, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ で還元処理すると化合物 **D** が得られる.



- ① 化合物 **A**~**D** の構造式を書きなさい. **A**, **C**, **D** については立体配置がわかるように書きなさい.
- ② **X** は単純なカルボアニオンと比べて安定である. その理由を説明しなさい.

- (2) アミノ酸合成について以下の問いに答えなさい.



- ① Strecker 合成法における出発物質 **E** の構造式および反応剤 **F** の化学式を書きなさい.
- ② Gabriel 合成法における化合物 **G** およびアミノ酸 **H** の構造式を書きなさい.
- ③ 化合物 **I** を光学分割し, *R* 体の化合物 **I** とアンモニアを反応させると立体配置が保持された *R* 体のバリンが生じる. *R* 体の化合物 **I** から *R* 体のバリンが生成する反応機構を示しなさい.

E4. (論述問題)

現在取り組んでいる、あるいは、これまでに取り組んできた「卒業研究」(※1)について、その題目を最初に書き、さらに下記の項目に分けて説明しなさい。

- (1) 学術分野 (※2)
- (2) 社会的背景
- (3) 研究内容 (目的, 手法, 結果など)
- (4) 成果と課題 (※3)

(※1)「卒業研究」は、卒業研究に相当する科目(特別研究, 課題研究, 特別実験, 卒業演習など)を含みます。

(※2) 研究の基礎となる理工学の学術分野, 研究の遂行に必須である学術的知識などについて説明すること。

(※3) 現在取り組んでいるものについては、「期待される成果」でもかまいません。